

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-230661

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 L 61/06  
C 08 G 8/28

識別記号

LNB  
NBR

庁内整理番号

8215-4 J  
8215-4 J

④ 公開 平成1年(1989)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

⑥ 発明の名称 フェノール系樹脂組成物の製造方法

⑦ 特 願 昭63-282514

⑧ 出 願 昭63(1988)11月10日

優先権主張

⑨ 昭62(1987)11月27日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 昭62-297764

⑨ 昭62(1987)11月27日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 昭62-297765

⑫ 発 明 者 浅 野 正 彦 愛知県名古屋市南区滝春町5番地

⑬ 発 明 者 飯 室 茂 愛知県名古屋市南区滝春町5番地

⑭ 発 明 者 森 本 義 雄 愛知県東海市名和町向イ1番地

⑮ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フェノール系樹脂組成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. ①フェノール性OH基を含有する樹脂100重量部に、②乳化剤0.01~25重量部を添加し、次にこの混合物に③末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン3~50重量部、及び④シラノール縮合用架橋剤0.05~5重量部を加え、該フェノール性OH基を含有する樹脂中のシリコンセグメントを0.1~10 $\mu$ mの球状微粒子として分散させることを特徴とするフェノール系樹脂組成物の製造方法。

2. ⑤シラノール縮合用触媒を、③末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン100重量部に対し、5重量部以下を加える請求項1記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

3. 乳化剤がオルガノポリシロキサン側鎖にエポキシ基及び/又はポリオキシアルキレン基を含有する1性シリコンオイルである請求項1又は

2記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

4. 乳化剤がアルキルフェノール—ホルマリン縮合物のエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの付加物である請求項1又は2記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

5. フェノール性OH基を含有する樹脂がノボラック型フェノール樹脂又は、レゾール型フェノール樹脂である請求項1又は2記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

6. フェノール性OH基を含有する樹脂がフェノール性化合物とバラキシリレンジハライドとの重合体又は、フェノール性化合物とバラキシリレンジアルキルエーテルとの重合体のフェノールアルキル樹脂である請求項1又は2記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

7. シラノール縮合用架橋剤がけい素に結合したアルコキシ基、アシルオキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノオキシ基、アミノ基、水素基などの官能基を3個以上有する多官能シランである請求項1又は2記載のフェノール

系樹脂組成物の製造方法。

8. シラノール縮合用架橋剤がメトキシ基当量130～300のシリコン中間体である請求項1又は2記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

9. シラノール縮合用架橋剤がメチルヒドロジェンポリシロキサンである請求項1又は2記載のフェノール系樹脂組成物の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、フェノール性OH基を含有する樹脂に乳化剤を添加し、続いて末端シラノール基含有オルガノポリシロキサンとシラノール縮合用架橋剤及びシラノール縮合用触媒からなるシリコンセグメントを0.1～10 $\mu$ mの球状微粒子として分散させてなる新規なフェノール系樹脂組成物の製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

フェノール系樹脂は、硬化性、成形性などが比較的良好であり、その硬化物は電気特性、機械的特性に優れ、バランスのとれた材料として成形材、

場合機械的強度の低下を招き、また摩擦材に使用する場合、高温時の摩擦係数が低下するなど用途面での制約を受けていた。

近年、エポキシ系樹脂組成物、特に電子部品の封止材料分野において、可撓性付与剤としてシリコン化合物が数多く利用されている。例えば、特開昭58—69244号公報、特開昭59—81328号公報、特開昭60—101520号公報等にはシリコンオイルを、また特開昭58—219218号公報、特開昭60—206824号公報にはシリコンゴムを使用した例が記載されている。このようなシリコン系化合物は上記のニトリルゴムやアクリル系重合体に比較すると、明らかに耐熱性、耐寒性に優れている。

しかし、前者のシリコンオイルを使用したものについては、成形材料の流動性等の向上はみられるものの、耐クラック性、耐熱衝撃性等の改良は認められず、後者のシリコンゴムを使用したものについても、別途硬化させたゴムをミキサー、ロール等で混合する手段をとっているためシリコン硬化物が球状微粒子とはなり得ず、十分な性

積層材、ブレーキライニング等の摩擦材、シェルモールド、注形材、発泡材等に幅広く利用されており、工業的に価値のある材料である。

しかし、フェノール系樹脂は、本質的に脆いため成形材や積層材に使用した場合、寒熱繰返しのような急激な温度変化に対してクラックが入りやすく、また金属をインサートした成形体を製造する場合、成形後金属とフェノール系樹脂との接触面でクラックが発生し、生産歩留の低下を招いていた。またブレーキライニング等の摩擦材やシェルモールド材などの結合剤として使用する場合にも、フェノール系樹脂が硬くて脆いため、割れ、かけ等の問題を生じる事があった。

このようなフェノール系樹脂の欠点を改良するため、従来、フェノール系樹脂にニトリルゴムやアクリル系重合体を混合させる方法が提案されてきたが、ニトリルゴムやアクリル系重合体は本質的にフェノール系樹脂よりも耐熱性が悪いため、上記方法を用いた場合、過酷な温度条件、例えば成形体や積層体を200℃以上の高温で連続使用す

能が出ていない。

このような問題点を解決する手段、つまり機械的強度、耐クラック性、耐熱衝撃性及び耐熱劣化性に優れたフェノール系樹脂組成物として特願昭62—084698号公報等が提案され、その効果が見出されているが、フェノール系樹脂中のシリコンセグメントの分散粒径が幅広い分布を持つゆえにその効果が発現しにくい面があった。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、機械的強度、耐クラック性、耐熱衝撃性及び耐熱劣化性により優れたフェノール系樹脂組成物をシリコンセグメントの分散粒径を制御し製造する方法を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討し、遂に本発明に到った。

即ち本発明は、①フェノール性OH基を含有する樹脂100重量部に、②乳化剤0.01～25重量部を添加し、次にこの混合物に③末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン3～50重量部を加え、

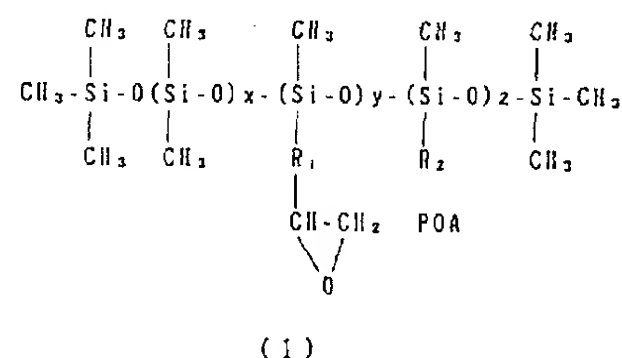
該フェノール性OH基を含有する樹脂のシリコーンセグメントを0.1~10 $\mu$ mの球状微粒子として分散させることを特徴とするフェノール系樹脂組成物の製造方法である。

また、⑤シラノール縮合用触媒を、③末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン100重量部に対し、5重量部以下を加えてなるフェノール系樹脂組成物の製造方法である。

本発明に用いられるフェノール性OH基を含有する樹脂(以下、フェノール系樹脂と略称)には、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、パラターシャリーブチルフェノール、パラオクチルフェノール等のフェノール類とホルムアルデヒド水溶液、パラホルムアルデヒド、トリオキサンのホルムアルデヒドとを酸性触媒を用いて反応させて得られるノボラック樹脂及びアルカリ性触媒を用いて反応させて得られるレゾール樹脂があり、更にはフェノール性OH基を有する化合物と二塩化パラキシレン等のパラキシレンジハライド、及びフェノール

性OH基を有する化合物とパラキシレンジメチルエーテル等のパラキシレンジアルキルエーテルから誘導されるフェノールアルキル樹脂(例えば、商品名「ミレックスXL-225」三井東圧化学株式会社製)等がある。これ等フェノール系樹脂は本発明のフェノール系樹脂組成物の製造にあたっては何ら制限を受けず、一種又は二種以上併用しても良い。

本発明に使用できる乳化剤は、式(1)で表されるような側鎖にエポキシ基及び/又はポリオキシアルキレン基を含有する変性シリコーンオイルが用いられるが、式(1)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同種又は異種のC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>の二価の炭化水素基であり、



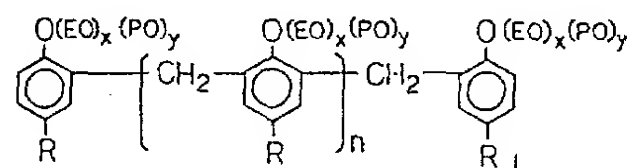
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> は同種又は、異種のC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>の二価の炭化水素基であり、  
POA はポリオキシアルキレン基を示し、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの付加物を示し、エポキシ基のみ  
z=0, POA 基のみy=0を示す。

エポキシ基のみを含有する変性シリコーンオイルの場合式(1)中のzの値は0となり同様にポリオキシアルキレン基のみを含有する変性シリコーンオイルの場合はyの値は0となる。

この乳化剤として使用する変性シリコーンの分子量、つまり式(1)中のx, y, zの繰り返し数あるいは、ポリオキシアルキレン基の鎖長に特に制限はないが、zの繰り返し数(ポリオキシアルキレン基の数)が増し鎖長が長くなるとフェノール系樹脂に対する末端OH基含有オルガノポリシロキサンの相溶性が向上して樹脂中に含まれるシリコーンセグメントの分散粒径が微小となり、またzの繰り返し数を減らし鎖長が短くなると逆に相溶性が低下してくる。

即ち、x, y, zの繰り返し数を適度に変換することにより本発明の特徴であるフェノール系樹脂中のシリコーンセグメントを0.1~10 $\mu$ mの範囲に制御することができる。

また、本発明に使用できる乳化剤は、式(2)で表されようアルキルフェノール-ホルマリン縮合物のエチレンオキシド及び/又は、プロピレンオキシドの付加物が用いられるが、式(2)中のR



R はC<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基  
n は平均で1~20  
EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドがそれぞれ付加していることを表し、5 < x + y < 100を示す。

はC<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>のブチル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基などのアルキル基が好ましく、RがC<sub>3</sub>

以下であると本発明の特徴であるシリコーンセグメントの分散粒径の制御が困難となり、R がC<sub>12</sub>以上の場合はアルキルフェノールの入手が困難となり経済的でない。n は平均で1 から20、つまり平均核体数で3 核体から22核体であるが、この場合も、n が平均で1 未満であると、同様にシリコーンセグメントの分散粒径の制御が困難となり、n が平均で21以上であるとアルキルフェノールホルマリン縮合物の合成が困難となる。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの付加物はエチレンオキシドのモル数をx、プロピレンオキシドのモル数をy（それぞれ平均）とすると、x とy の合計が5～100 でありx=0 または、y=0 の場合もあり得る。

この乳化剤として使用するアルキルフェノールホルマリン縮合物のエチレンオキシド及び／又は、プロピレンオキシドの付加物のxとy、即ちエチレンオキシド付加モル数とプロピレンオキシドの付加モル数を適度を選択することで、本発明の特徴であるフェノール系樹脂中のシリコーンセ

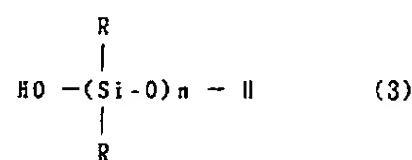
グメントを0.1～10 $\mu$ m の範囲に制御可能となる。

つまり、フェノール系樹脂中のシリコーンセグメントを0.1 $\mu$ m 程度の微粒子として均一分散させるためには、x とy の付加モル数の合計を多くすることによりフェノール系樹脂に対する末端OH基含有オルガノポリシロキサンの相溶性が向上し、目的分散粒径を得ることができる。また、10 $\mu$ m 程度の微粒子として均一分散させるためには、逆にx とy の付加モル数の合計を少なくして相溶性を低下させることにより、目的分散粒径を得ることが可能となる。

また、この乳化剤の添加量はフェノール系樹脂100 重量部に対して0.01～25重量部添加する必要がある。0.01重量部未満では、本発明の特徴であるフェノール系樹脂中のシリコーンセグメントを0.1～10 $\mu$ m の範囲に制御することが困難となり、また25重量部を超えるとコスト高となり好ましくない。従って、前記範囲内であることが必要である。

本発明に使用できる末端シラノール基含有オル

ガノポリシロキサンは、式(3) で表され、



式(3) 中のR は、同種又は異種の一価の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、キシリル基などのアリール基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化一価炭化水素基などである。

この末端シラノール基含有オルガノポリシロキサンのシオラノール基はOH基当量で500～200000が好ましく、500 未満であると耐クラック性、耐熱衝撃性を有する組成物が得られず、逆に200000以上であると本発明の特徴であるシリコーンセグメントの分散粒径の制御が困難となる。

また、この末端シラノール基含有オルガノポリシロキサンは、フェノール系樹脂100 重量部に対して、3～50重量部添加することが必要である。3 重量部未満では、得られたフェノール系樹脂組

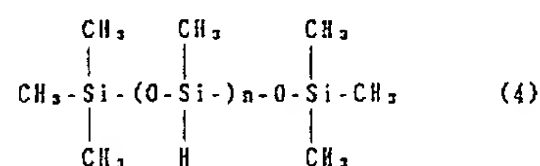
成物の耐クラック性或いは耐熱衝撃性等に効果がなく、50重量部を超えると機械的強度等に効果がなく好ましくない。従って、前記範囲内であることが必要である。

次にシラノール縮合用架橋剤としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノオキシ基、アミノ基、水素基などの官能基を3 個以上有する多官能シラン類や多官能ポリシロキサン類がある。

多官能シラン類としては、例えばメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シランなどのアルコキシシラン、メチルトリス(ジメチルオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シランなどのケトオキシムシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシランなどのアシルオキシシラン、

ビニルトリプロベニルオキシシラン、メチルトリイソブテニルシランなどのアルケニルオキシシラン、メチルトリス(N,N-ジアミルアミノオキシ)シランなどのアミノオキシシラン、ビニルトリス(N-ブチルアミノ)シランなどのアミノシランが挙げられる。

また、多官能ポリシロキサン類としては、メトキシ基当量が130～300のシリコーン中間体(例えば、信越化学工業社製、商品名KR213, KR9218など)や、式(4)(nは3以上の整数)で表される



メチルハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。

これらのシラノール縮合用架橋剤はフェノール系樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部添加することが必要である。0.05重量部未満では、シリコーンエラストマーの架橋が不充分で、得られた

サンとシラノール縮合用架橋剤の種類によっては全く使用しない場合もあり得るが、これらのシラノール縮合用触媒を使用する場合の添加量は、末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン100重量部に対して5重量部以下を添加することが必要であり、それを超えるとコスト高となり好ましくない。

フェノール系樹脂組成物の製造方法は、具体的には溶剤の存在又は不存在下に、①のフェノール系樹脂100重量部を60～200℃に加熱、溶融させた後、攪拌下に②の乳化剤0.01～25重量部を目的のシリコーンセグメントの分散粒径になるように、前記式(1)のx,y,zの繰り返し数を選択して添加、又は式(2)のxとyのモル比を選択して付加した乳化剤を添加し、十分に混合した後に③の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン、④のシラノール縮合用架橋剤、及びある場合には⑤のシラノール縮合用触媒を添加することにより容易に製造できるが、これらの添加方法は③～⑤を予め一括して均一に混合して添加すると、添加途中で

フェノール系樹脂組成物の耐クラック性或いは耐熱衝撃性等に効果がなく、5重量部を超えると、コスト高となり好ましくない。従って、前記範囲内であることが必要である。

以上のシラノール縮合用架橋剤は一種又は二種以上併用することができる。

次にシラノール縮合用触媒としては、従来からシリコーンエラストマーを生成するために使用されているジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、オレイン酸錫、ナフテン酸錫などの有機錫化合物、亜鉛-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛などの有機亜鉛化合物、コバルト2-エチルヘキソエート、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、テトラブチルチタネート、ナフテン酸チタン、テトラ-2-エチルヘキシルチタネートなどの有機チタン化合物などが例示される。これらの触媒は一種又は二種以上併用して使用できる。また、これらのシラノール縮合用触媒は、末端シラノール基含有オルガノポリシロキ

硬化反応が進行するために好ましくないので、各成分のうち少なくとも一成分を分離して添加するのが良い。このようにして製造されたフェノール系樹脂組成物のシリコーンセグメントの分散粒径は、電子顕微鏡又は光学顕微鏡等により容易に観察することができる。

本発明の特徴は、縮合反応でシリコーンエラストマーを形成する成分を、乳化剤を使用して粒径分布範囲の小さな均一球状粒子を製造する方法にあり、その範囲は0.1～10μmである。従って本発明の製造方法によって得られるフェノール系樹脂組成物は、フェノール系樹脂材料の特徴である機械的強度を損なうことなく、シリコーンエラストマーの持つ耐クラック性及び耐熱劣化性を発揮することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例及び試験例によりさらに具体的に説明する。各例中の『部』は『重量部』を表す。

なお、(2)式の乳化剤は、各種フェノールを常

法により硫酸触媒下でホルマリン橋かけしたものを使用し、 $n$  の平均値はGPC より求めた平均核体数から算出し、エチレンオキシド、プロピレンオキシドは高温、加圧下で目的の乳化剤ができるように調製した。

#### 実施例 1

フェノールノボラック(三井東圧化学製、ノボラック #2000)100 部を170 °Cの温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(1) で表され、エポキシ基、POA 基の両方を持ち25°Cにおける粘度が、3500センチストークスでエポキシ基当量が6400の変性シリコンオイル(トーレ・シリコン社製、商品名SF8421)を3部加え30分間攪拌を行い、次に(3) 式で表され、R がメチル基であるOH基当量2000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン10部を添加し、1時間攪拌を続け、さらにメチルトリメトキシシラン0.25部とジブチル錫ジアセテート0.02部の混合物を加え30分間攪拌した後、平均分散粒径0.5  $\mu\text{m}$  のフェノール系樹脂組成物を得た。

フェノールノボラック(三井東圧化学製、ノボラック #2000)100 部を170 °Cの温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(1) で表され、エポキシ基のみを持ち25°Cにおける粘度が8000センチストークスでエポキシ基当量が3000の変性シリコンオイル(トーレ・シリコン社製、商品名SF8411)を0.5 部加え30分間攪拌を行い、次に(3) 式で表され、R がメチル基であるOH基当量1500の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン10部を添加し、1時間攪拌を続け、さらにメトキシ基当量が160 のシリコン中間体(信越化学工業製KR213)1.25部とジブチル錫ジアセテート0.25部の混合物を加え30分間攪拌した後、平均分散粒径8  $\mu\text{m}$  のフェノール系樹脂組成物を得た。

実施例 1 と同様にして顕微鏡観察結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 4

フェノールレゾール樹脂(群栄化学製、PS-4104)100 部にアセトン120 部を加え 60 °Cの温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら

このようにして得られた樹脂中のシリコーンセグメントの顕微鏡観察結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 2

フェノールアラルキル樹脂(三井東圧化学製、ミレックス『XL-225』)100部を170 °Cの温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(1) で表され、POA 基のみを持ち25°Cにおける粘度が2900センチストークスの変性シリコンオイル(トーレ・シリコン社製、商品名SF8410)を10部加え30分間攪拌を行い、次に(3) 式で表され、R がメチル基であるOH基当量4000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン20部と(4) 式で表され25°Cにおける粘度が30センチストークスのメチルハイドロジェンポリシロキサン0.2 部の混合物を加え、2時間攪拌を続け、さらにジブチル錫ジラウレート0.15部加え30分間攪拌した後、平均分散粒径0.1  $\mu\text{m}$  のフェノール系樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様にして顕微鏡観察結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 3

式(1) で表され、POA 基のみを持ち25°Cにおける粘度が、320 センチストークスの変性シリコンオイル(トーレ・シリコン社製、商品名SH3771)を7部を加え30分間攪拌を行い、次に(3) 式で表され、R がメチル基であるOH基当量5000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン30部を加え、2時間攪拌を続け、さらに $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.2 部を加え1時間攪拌した。このものを室温にて24時間減圧乾燥し、平均粒径5  $\mu\text{m}$  のフェノール系樹脂組成物を得た。

実施例 1 と同様にして顕微鏡観察結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 5

フェノールノボラック(三井東圧化学製、ノボラック #2000)100 部を170 °Cの温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(2) で表され、R がC<sub>4</sub>のバラ-セカンダリーブチル基を持ち、 $n=4$  のバラ-セカンダリーブチルフェノール-ホルマリン縮合物にエチレンオキシドを活性水素基当たり平均で10.5モル付加した乳化剤2部加

え30分間攪拌を行い、次に(3)式で表され、Rがメチル基であるOH基当量2000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン10部を添加し、1時間攪拌を続け、さらにメチルトリメトキシシラン0.2部とジブチル錫ジアセテート0.01部の混合物を加え30分間攪拌した後、平均分散粒径10 $\mu$ mのフェノール系樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして顕微鏡観察結果を第1表に示した。

#### 実施例6

フェノールアラルキル樹脂(三井東圧化学製、ミレックス『XL-225』)100部を170℃の温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(2)で表され、RがC<sub>8</sub>のノニル基を持ち、n=2のノニルフェノール-ホルマリン縮合物にエチレンオキシドを、活性水素基当たり平均で31.5モル付加した乳化剤3部を加え30分間攪拌を行い、次に(3)式で表され、Rがメチル基であるOH基当量5000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン20部と(4)式で表され25℃における粘度が30センチストークスのメチルハイドロジェンポリシロキ

系樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして顕微鏡観察結果を第1表に示した。

#### 実施例8

フェノールノボラック(三井東圧化学製、ノボラック#2000)100部を170℃の温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(2)で表され、RがC<sub>18</sub>のドデシル基を持ち、n=8のドデシルフェノール-ホルマリン縮合物に活性水素基当たりエチレンオキシドを平均で40モル、プロピレンオキシドを平均で20モル付加した乳化剤0.3部を加え30分間攪拌を行い、次に(3)式で表され、Rがメチル基であるOH基当量8000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン5部を添加し、1時間攪拌を続け、さらに(4)式で表され25℃に置ける粘度が30センチストークスのメチルハイドロジェンポリシロキサン0.5部と $\gamma$ -アミノプロピトリメトキシシラン0.5部の混合物を加え30分間攪拌した後、平均分散粒径0.4 $\mu$ mのフェノール系樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして顕微鏡観察結果を第1表に示した。

サン0.3部の混合物を加え、2時間攪拌を続け、さらにジブチル錫ジラウレート0.1部を加え30分間攪拌した後、平均分散粒径6 $\mu$ mのフェノール系樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして顕微鏡観察結果を第1表に示した。

#### 実施例7

フェノールアラルキル樹脂(三井東圧化学製、ミレックス『XL-225』)100部を170℃の温度で加熱、溶解させた。つぎにこれを攪拌しながら式(2)で表され、RがC<sub>8</sub>のノニル基を持ち、n=8のノニルフェノール-ホルマリン縮合物に活性水素当たりエチレンオキシドを平均で60モル、プロピレンオキシドを平均で20モル付加した乳化剤5部を加え30分間攪拌を行い、次に(3)式で表され、Rがメチル基であるOH基当量1500の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン30部とメトキシ基当量が160のシリコン中間体(信越化学工業製KR213)1部の混合物を加え、1時間攪拌を続け、さらにジブチル錫ジラウレート0.02部を加え30分間攪拌した後、平均分散粒径0.1 $\mu$ mのフェノール

#### 比較例1

フェノールノボラック(三井東圧化学製、ノボラック#2000)100部を170℃の温度で加熱、溶解させた。つぎに、これを攪拌しながら式(3)で表され、Rがメチル基であるOH基当量1500未満のシラノール基含有オルガノポリシロキサン5部を添加、さらにメチルトリメトキシシラン0.5部を加え2時間攪拌を続け、ジブチル錫ジアセテート0.02部を加えて30分間攪拌し、分散粒径0.1~20 $\mu$ mのフェノール系樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして顕微鏡観察結果を第1表に示した。

#### 比較例2

フェノールアラルキル樹脂(三井東圧化学製、ミレックス『XL-225』)100部を170℃の温度で加熱、溶解させた。つぎに、これを攪拌しながら式(3)で表され、Rがメチル基であるOH基当量8000の末端シラノール基含有オルガノポリシロキサン10部を添加、さらに式(4)で表される25℃における粘度が30センチストークスのメチルハイドロジェンポリシロキサン0.2部および $\gamma$ -アミノ

プロピルトリメトキシシラン0.2部を加えて、2時間攪拌し、分散粒径0.05~10 $\mu$ mのフェノール系樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして顕微鏡観察結果を第1表に示した。

第1表より本発明によるフェノール系樹脂組成物は樹脂中のシリコンセグメントが0.1~10 $\mu$ mの球状微粒子として存在していることがわかる。

#### 試験例1

実施例1~4、6~8、比較例1~2で得たフェノール系樹脂組成物100部にそれぞれヘキサミン12部、ガラス繊維120部、クレー60部、ステアリン酸2部、カーボンブラック3部を加え、110~120℃の熱ロールで3分間混練後、粉砕して成形粉とした。次に実施例5で得たフェノール系樹脂組成物100部に対して、ヘキサミン12部を除いた他は、上記と同様にして成形粉を得た。

これら成形粉を圧縮成形機により、温度170℃圧力100Kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間圧縮して成形体を得、次の各試験に供した。

#### (1) シャルビー衝撃試験(JIS K6911)

#### (2) 曲げ試験(JIS K6911)

#### (3) 耐熱衝撃性試験 は次の方法による。

底辺が一辺30mmの正方形で厚さ5mmの鉄製パネルをインサートした直径60mm、厚み10mmの成形体を作成し、この成形体を400℃の定温乾燥機に30分間放置、次いで水中に10分間浸漬した。この操作を1サイクルとしてクラック発生までのサイクル数を調べた。以上の結果を第2表に示す。

第1表

実施例1	平均粒径	最小粒径	最大粒径
2	0.5	0.5	0.6
3	0.1	0.1	0.3
4	8	5	10
5	5	1	6
6	6	4	7
7	0.1	0.08	0.15
8	0.4	0.2	0.5
比較例1	10	0.1	20
2	6	0.05	10

画像解析装置(TVIP-4100 II)を使用

第2表

	シャルビー 衝撃値 (Kgcm/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	耐熱衝撃性 クラック発生までの サイクル数 (回)
実施例1	7.0	13.0	9
2	7.4	14.1	17
3	6.9	13.8	7
4	7.1	12.7	8
5	6.9	13.5	7
6	7.4	14.0	15
7	7.3	14.1	19
8	7.0	13.2	9
比較例1	6.0	12.1	6
2	7.1	13.5	12



〔本発明の効果〕

本発明のフェノール系樹脂組成物の製造方法により得られる樹脂は、成形材料または、摩擦材料として使用する場合、優れた機械的強度、耐クラック性、耐熱衝撃性、応力緩和性、また摩擦係数の低下が小さく、摩耗率が低いなどの特徴を有しているため、成形材料や摩擦材料の例にとどまらず、積層材やシェルモールド、砥石等の結合材、注型材、発泡材等のフェノール系樹脂の広汎な用途に応用できるものである。

特許出願人

三井東圧化学株式会社

PAT-NO: JP401230661A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01230661 A

TITLE: PRODUCTION OF PHENOL RESIN  
COMPOSITION

PUBN-DATE: September 14, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ASANO, MASAHIKO

IIMURO, SHIGERU

MORIMOTO, YOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

mitsui toatsu chem inc

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63282514

APPL-DATE: November 10, 1988

INT-CL (IPC): C08L061/06, C08G008/28

US-CL-CURRENT: 524/267

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in mechanical strengths, heat shock resistance, stress relaxation property, etc., by adding an emulsifier to a resin having phenolic hydroxyl groups, reacting the resin with a silanol-terminated organopolysiloxane in the presence of a crosslinking agent, etc., thereby dispersing the silicone segments in the resin as spherical fine particles.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. resin having phenolic hydroxyl groups, such as a novolac phenol resin, is molten by heating, and to the resulting melt are added 0.01~25 pts.wt. emulsifier such as a modified silicone oil which is an organopolysiloxane having epoxy and/or polyoxyalkylene groups as side chains, 3~50 pts.wt. silanol-terminated organopolysiloxane, 0.05~5 pts.wt. crosslinking agent for silanol condensation and, optionally, at most 5 pts.wt., per 100 pts.wt. the organopolysiloxane, catalyst for silanol condensation in turn under agitation, followed by reaction to obtain the title composition in which the silicone segments of the resin are dispersed as spherical fine particles of a diameter of 0.1~10  $\mu$ m.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio